

DOCKET NO.: 272236US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masami KANAMARU, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/14317

INTERNATIONAL FILING DATE: November 11, 2003

FOR: PROCESS FOR PRODUCING PROPYLENE/ETHYLENE BLOCK COPOLYMER AND
PROPYLENE/ETHYLENE BLOCK COPOLYMER

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

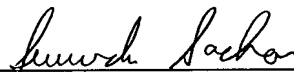
COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2002-330762

DAY/MONTH/YEAR
14 November 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/14317. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT COOPERATION TREATY

10/534755

Rec'd PCT/PTO 13 MAY 2005

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OHTANI, Tamotsu
OHTANI PATENT OFFICE
Bridgestone Toranomon Bldg. 6F.
25-2, Toranomon 3-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0001
Japan

| | |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year) 13 February 2004 (13.02.2004) | |
| Applicant's or agent's file reference FI-5603 | IMPORTANT NOTIFICATION |
| International application No. PCT/JP2003/014317 | International filing date (day/month/year) 11 November 2003 (11.11.2003) |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 14 November 2002 (14.11.2002) |
| Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al | |

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|---------------------------|---------------------------------|---|---|
| 14 Nove 2002 (14.11.2002) | 2002-330762 | JP | 30 Dec 2003 (30.12.2003) |

| | |
|---|---|
| <p align="center">The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 338.90.90</p> | <p>Authorized officer</p> <p align="center">Patrick BLANCO (Fax 338 9090)</p> <p>Telephone No. (41-22) 338 8702</p> |
|---|---|

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

11.11.03

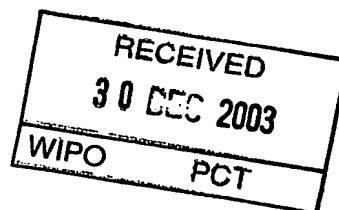
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月14日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-330762
[ST. 10/C]: [JP2002-330762]

出 願 人
Applicant(s): 出光石油化学株式会社

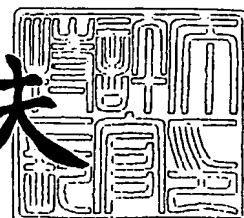


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 IP12502

【提出日】 平成14年11月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/642

【発明の名称】 プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法及び
プロピレン-エチレンブロック共重合体

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

 【氏名】 金丸 正実

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

 【氏名】 船橋 英雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000183657

 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078732

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003171

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法及びプロピレン-エチレンブロック共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(2) 低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(3) 多孔質担体、(4) アルミノキサン又は前記メタロセン触媒と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び必要に応じて(5) 有機アルミニウム化合物よりなる触媒系を用いてプロピレンとエチレンを共重合させるプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

【請求項2】 第一工程としてプロピレンを重合し、第二工程としてプロピレンとエチレンのランダム共重合を行なう請求項1に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

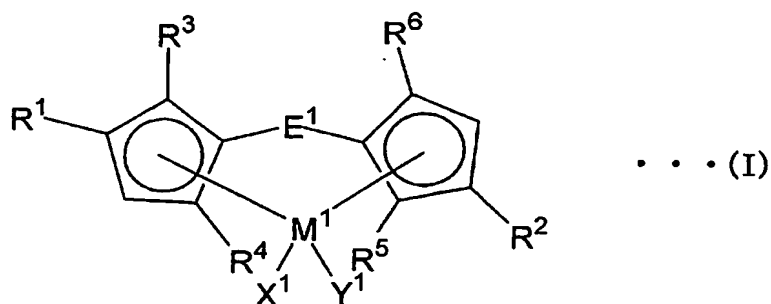
【請求項3】 プロピレン-エチレンブロック共重合体が、下記要件を満たす請求項2に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

(1) [EEE] のトリアド (t r i a d) 連鎖分率 $f_{EEE} \leq 0.1$ (モル%)、(2) $R1 \cdot R2 \geq 0.5$ 、(3) 極限粘度 $[\eta] \geq 1.0 \text{ dl/g}$ 、(4) キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta] \geq 1.0 \text{ dl/g}$

【請求項4】 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が単架橋メタロセン触媒であり、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が二架橋メタロセン触媒である請求項1～3のいずれかに記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

【請求項5】 単架橋メタロセン触媒が、一般式 (I)

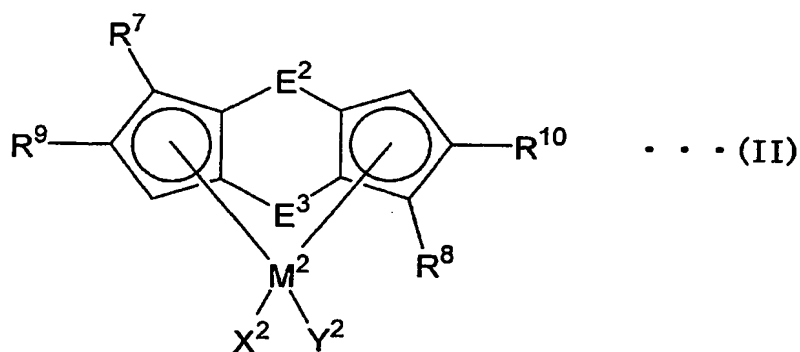
【化1】



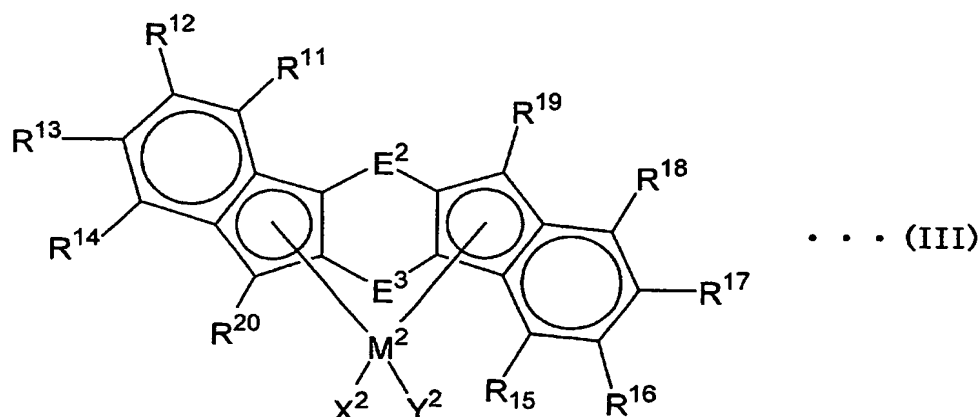
(式中、 E^1 は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 M^1 は周期律表ⅠⅤ～ⅥⅠ族の遷移金属を示す。又、 X^1 、 Y^1 はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

で表わされる遷移金属化合物であり、二架橋メタロセン触媒が一般式 (II) 又は一般式 (III)

【化2】



【化3】



(式中、 E^2 及び E^3 は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 $R^9 \sim R^{18}$ は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 R^7 、 R^8 、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 M^2 は周期律表ⅠⅤ～ⅤⅠ族の遷移金属を示す。又、 X^2 、 Y^2 はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物である請求項4に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

【請求項6】 単架橋メタロセン触媒がジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド又はジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドであり、二架橋メタロセン触媒が(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド又は(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリドである請求項4に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の方法で製造されたプロピレン-エチレンブロック共重合体。

【請求項8】 弾性率Eが330 (MPa) 未満で、且つ内部ヘイズHが55 (%) 未満である請求項7に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明性が高く、低弾性率のプロピレンーエチレンブロック共重合体をモルホロジー良く製造する方法及び該方法で得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、エンドクリン問題や焼却時のダイオキシン発生等の問題により、軟質ポリ塩化ビニル樹脂の軟質ポリオレフィン樹脂への代替が検討されている。

透明性が高い軟質ポリオレフィン材料をモルホロジーよく生産できる方法が公開されている（例えば、特許文献1参照）が、フィルムやラップに使用すると、軟質ポリ塩化ビニル並の透明性は得られていない。

又、メタロセン触媒を用いる透明性の高い軟質材料の製造方法が公開されている（例えば、特許文献2参照）が、製造時に用いる溶媒中に生成する重合体が完全に溶解するため、溶液粘度が上昇し、溶液中の重合体濃度を高くすることができず、生産性は低い。

【特許文献1】

特許第3240589号

【特許文献2】

特開2000-95820号公報

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、透明性が高く、低弾性率のプロピレンーエチレンブロック共重合体をモルホロジー良く製造する方法及び該方法で得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体に関するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

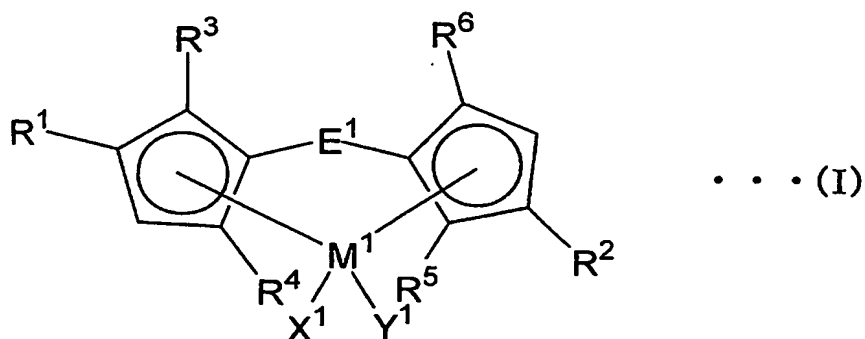
本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、従来、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒のみでは担体に担持してもパウダー粒子を維持したまま製造することは不可能であったが、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒を組み合わせ担体に担持することにより、パウダー粒子が固着せずに透明性が高いプロピレンーエチレンブロック共重合体が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

即ち、本発明は、

1. (1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(2) 低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(3) 多孔質担体、(4) アルミノキサン又は前記メタロセン触媒と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び必要に応じて(5) 有機アルミニウム化合物よりなる触媒系を用いてプロピレンとエチレンを共重合させるプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
2. 第一工程としてプロピレンを重合し、第二工程としてプロピレンとエチレンのランダム共重合を行なう上記1に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
3. プロピレンーエチレンブロック共重合体が、下記要件を満たす上記2に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
 - (1) $[EEE]$ のトリアド (t r i a d) 連鎖分率 $f_{EEE} \leq 0.1$ (モル%)、(2) $R1 \cdot R2 \geq 0.5$ 、(3) 極限粘度 $[\eta] \geq 1.0 \text{ dl/g}$ 、(4) キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta] \geq 1.0 \text{ dl/g}$
4. 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が単架橋メタロセン触媒であり、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が二架橋メタロセン触媒である上記1～3のいずれかに記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
5. 単架橋メタロセン触媒が、一般式 (I)

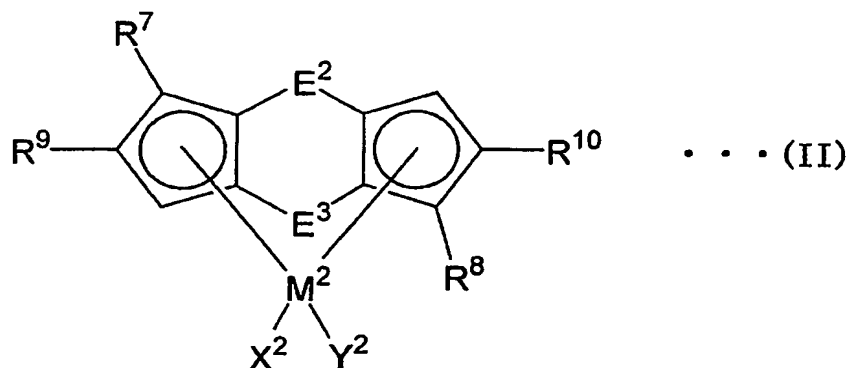
【化4】



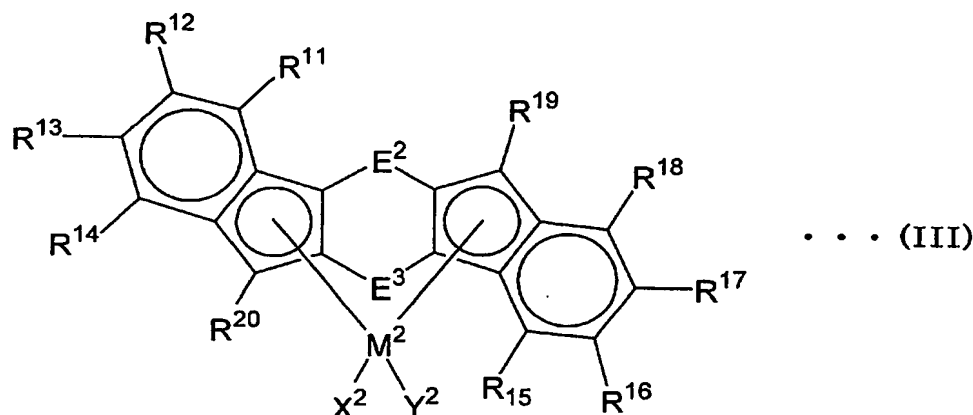
(式中、 E^1 は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 M^1 は周期律表ⅠⅤ～ⅤⅠ族の遷移金属を示す。又、 X^1 、 Y^1 はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

で表わされる遷移金属化合物であり、二架橋メタロセン触媒が一般式 (II) 又は一般式 (III)

【化5】



【化6】



(式中、 E^2 及び E^3 は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 $R^9 \sim R^{18}$ は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 R^7 、 R^8 、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 M^2 は周期律表ⅠⅤ～ⅤⅠ族の遷移金属を示す。又、 X^2 、 Y^2 はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物である上記4に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、

6. 単架橋メタロセン触媒がジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド又はジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドであり、二架橋メタロセン触媒が(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ービス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド又は(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ービス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリドである上記4に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、

7. 上記1～6のいずれかに記載の方法で製造されたプロピレンーエチレンブロック共重合体、

8. 弾性率Eが330 (MPa) 未満で、且つ内部ヘイズHが55 (%) 未満である上記7に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体、に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について、詳細に説明する。

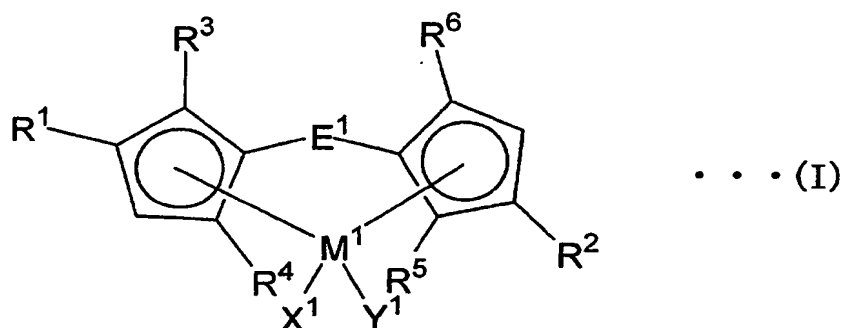
本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法に用いられる(1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒としては、単架橋メタロセン触媒が挙げられる。

単架橋メタロセン触媒としては、一般式(I)

一般式(1)

【0007】

【化7】



【0008】

(式中、E¹は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。R¹及びR²は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、R³～R⁶は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。M¹は周期律表IV～VI族の遷移金属を示す。又、X¹、Y¹はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、X¹及びY¹は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物が挙げられる。

$R^1 \sim R^6$ の炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。

この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、又これが複数個存在する場合には、 R^1 、 R^3 、 R^4 のうちの2個又は R^2 、 R^5 、 R^6 のうちの2個が結合していてもよい。

該共役五員環としては、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数1～12のものが好ましく挙げられる。

E^1 としては、(1)メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2)シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3)ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基（好ましくは低級アルコキシ基）等〕、具体的には $(CH_3)_2Ge$ 基、 $(C_6H_5)_2Ge$ 基、 $(CH_3)P$ 基、 $(C_6H_5)P$ 基、 $(C_4H_9)N$ 基、 $(C_6H_5)N$ 基、 $(CH_3)B$ 基、 $(C_4H_9)B$ 基、 $(C_6H_5)B$ 基、 $(C_6H_5)Al$ 基、 $(CH_3O)Al$ 基等が挙げられる。

これらの中で、アルキレン基、シリレン基が好ましい。

M^1 は、周期律表IV～VI族の遷移金属を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン等を挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。

X^1 及び Y^1 は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましく

は1～12のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基等）又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基等）、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基又はハロゲン含有硼素化合物（例えば、 BF_4 , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ）を示す。

これらの中で、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。

この X^1 及び Y^1 は互いに同一であっても異なってもよい。

【0009】

一般式（I）で表わされる遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げるができる。

①メチレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、メチレンビス（インデニル）チタニウムクロロヒドリド、エチレンビス（インデニル）メチルチタニウムクリド、エチレンビス（インデニル）メトキシクロロチタニウム、エチレンビス（インデニル）チタニウムジエトキシド、エチレンビス（インデニル）ジメチルチタニウム、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2, 4, 7-トリメチルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラメチルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチル-5, 6-ジメチルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチル-4-（1-ナフチル）インデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチル-4-（2-ナフチル）インデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチル-4-*i*-プロピルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-エチル-4-フェニルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチル-4-トルイルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2, 4-ジメチルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロ

インデニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチルベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド等のアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物,

【0010】

②ジメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (インデニル) メチルチタニウムクロリド, ジメチルシリレンビス (インデニル) メトキシクロロチタニウム, ジメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジエトキシド, ジメチルシリレンビス (インデニル) ジメチルチタニウム, ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4, 7-トリメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-5, 6-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-(1-ナフチル) インデニル) チタニウムジ

クロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-*i*-プロピルインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-トルイルインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-*t*-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(2-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(2, 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチル-4-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-*t*-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ベンゾインデニル)チタニウムジクロリド等のシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

【0011】

更には、上記①～②の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等に置き換えたもの、又、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、

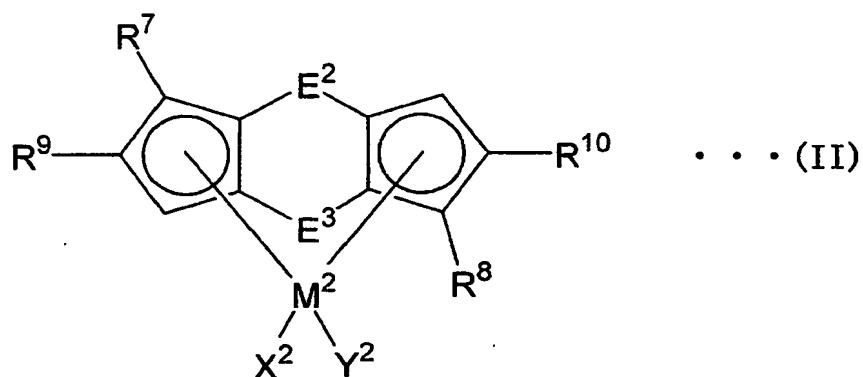
タングステン等に置き換えたものを挙げるができる。

【0012】

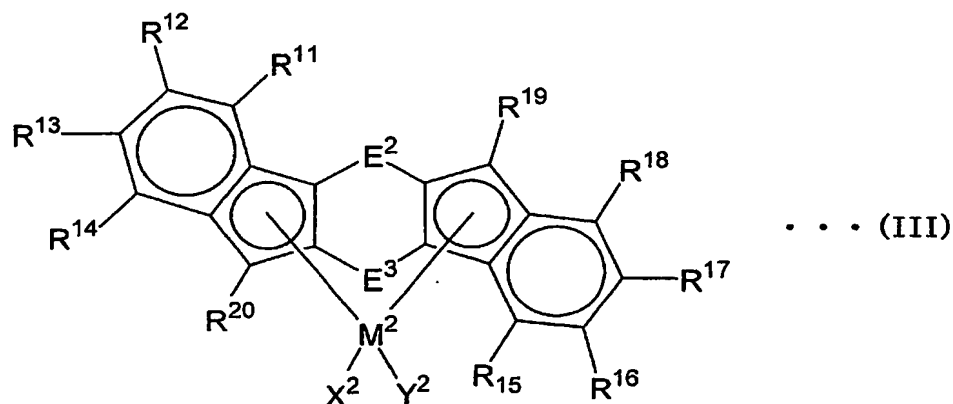
(2) 低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒としては、二架橋メタロセン触媒が挙げられる。

二架橋メタロセン触媒としては、一般式 (II) 又は一般式 (III)

【化8】



【化9】



(式中、E²及びE³は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。R⁹～R¹⁸は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、R⁷、R⁸、R¹⁹及びR²⁰は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。M²は周期律表ⅠⅤ～ⅤⅠ族の遷移金属を示す。又

、 X^2 、 Y^2 はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。）

で表わされる遷移金属化合物が挙げられる。

【0013】

$R^7 \sim R^{20}$ の炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。

この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、又、これが複数個存在する場合には、一般式(II)式においては、 R^7 と R^9 が、又は R^8 と R^{10} が結合していてもよく、一般式(III)においては、 $R^{11} \sim R^{14}$ 、 R^{20} が、又は $R^{15} \sim R^{19}$ のうちの2個が結合していてもよい。

該共役五員環としては、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数1～12のものが好ましく挙げられる。

この E^2 及び E^3 としては、(1)メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2)シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3)ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基[低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基(好ましくは低級アルコキシ基)等]、具体的には、 $(CH_3)_2Ge$ 基、 $(C_6H_5)_2Ge$ 基、 $(CH_3)_2P$ 基、 $(C_6H_5)_2P$ 基、 $(C_4H_9)_2N$ 基、 $(C_6H_5)_2N$ 基、 $(CH_3)_2B$ 基、 $(C_4H_9)_2B$ 基、 $(C_6H_5)_2B$ 基、 $(C_6H_5)_2Al$ 基、 $(CH_3O)_2Al$ 基等が挙げられる。

これらの中で、アルキレン基、シリレン基が好ましい。

E^2 及び E^3 は互いに同じでも異なってもよい。

M²は、周期律表Ⅳ～Ⅵ族の遷移金属を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン等を挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。

X²及びY²は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基等）又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基等）、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基又はハロゲン含有硼素化合物（例えば、BF₄, B(C₆H₅)₄）を示す。

これらの中で、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。

このX²及びY²は互いに同一であっても異なってもよい。

【0014】

一般式(II)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-トリメチルシリル-4-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリル-4-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド等が挙げられる。

上記の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等の置き換えたもの、又、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タングステン等に置き換えたものを挙げることができる。

【0015】

一般式(III)で表される遷移金属化合物の具体例としては、

(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-5, 6-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチル-インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチル-インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3, 5, 6-トリメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4, 7-ジ-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル)

チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド等が挙げられる。

上記の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等の置き換えたもの、又、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タングステン等に置き換えたものを挙げることができる。

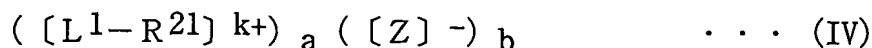
【0016】

高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒との混合比率（モル比）は、1/1000～1000/1、好ましくは1/1000～100/1、更に好ましくは、1/1000～10/1である。

この範囲を逸脱すると、十分な軟質性を有するプロピレンーエチレンブロック共重合体を得ることができない。

【0017】

次に、(4) 触媒成分のうちの(4-1) 触媒成分としては、上記(1) 触媒成分及び(2) 触媒成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(IV) 又は(V)



(但し、 L^2 は、 M^3 、 $R^{22}R^{23}M^4$ 、 R^{24}_3C 又は $R^{25}M^5$ である。)

〔(IV)、(V)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^{-}$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^{-}$ 及び $[Z^2]^{-}$ 、ここで $[Z^1]^{-}$ は複数の基が元素に結合したアニオン、即ち $[M^3G^1G^2 \dots G^f]^{-}$ （ここで、 M^3 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリーラルアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 f は〔(中心金属 M^3 の原子価) + 1〕の整数を示す。)、

$[Z^2]^{-}$ は、酸解離定数の逆数の対数(pK_a)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、又は一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。又、ルイス塩基が配位していてもよ

い。

又、 R^{21} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{24} は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。

R^{25} は、テトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。

k は、 $[L^1-R^{21}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 a は1以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。

M^4 は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 M^5 は、周期律表第7～12族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

【0018】

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 p -ブロモ- N 、 N -ジメチルアニリン、 p -ニトロ- N 、 N -ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、安息香酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。

【0019】

R^{21} の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基等を挙げることができ、 R^{22} 、 R^{23} の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。

R^{24} の具体例としては、フェニル基、 p -トリル基、 p -メトキシフェニル基等を挙げることができ、 R^{25} の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタ

ロシアニン, アリル, メタリル等を挙げることができる。

又、 M^4 の具体例としては、 Li , Na , K , Ag , Cu , Br , I , I_3 等を挙げることができる、 M^5 の具体例としては、 Mn , Fe , Co , Ni , Zn 等を挙げることができる。

【0020】

又、 $[Z^1]^-$ 、即ち $[M^3G^1G^2 \cdots G^f]$ において、 M^3 の具体例としては B , Al , Si , P , As , Sb 等、好ましくは B 及び Al が挙げられる。

又、 G^1 , $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基として、ジメチルアミノ基, ジエチルアミノ基等、アルコキシ基又はアリールオキシ基としてメトキシ基, エトキシ基, n -ブトキシ基, フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基, エチル基, n -プロピル基, イソプロピル基, n -ブチル基, イソブチル基, n -オクチル基, n -エイコシル基, フェニル基, p -トリル基, ベンジル基, 4- t -ブチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素, ヘテロ原子含有炭化水素基として p -フルオロフェニル基, 3, 5-ジフルオロフェニル基, ペンタクロロフェニル基, 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基, ビス(トリメチルシリル)メチル基等、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシン基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素等が挙げられる。

【0021】

又、非配位性のアニオン、即ち pK_a が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン ($CF_3SO_3^-$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン (ClO_4^-)、トリフルオロ酢酸アニオン ($CF_3CO_2^-$)、ヘキサフルオロアンチモンアニオン (SbF_6^-)、フルオロスルホン酸アニオン (FSO_3^-)、クロロスルホン酸アニオン ($ClSO_3^-$)、フルオロスルホン酸アニオン

／5-フッ化アンチモン ($\text{FSO}_3/\text{SbF}_5$)⁻, フルオロスルホン酸アニオン／5-フッ化砒素 ($\text{FSO}_3/\text{AsF}_5$)⁻, トリフルオロメタンスルホン酸／5-フッ化アンチモン ($\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{SbF}_5$)⁻等を挙げることができる。

【0022】

このような前記(1)触媒成分及び(2)触媒成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、即ち(4-1)触媒成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル

(4-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス〔ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル) フェニル〕 硼酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロ燐酸銀, ヘキサフルオロ砒素酸銀, 過塩素酸銀, トリフルオロ酢酸銀, トリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げることができる。

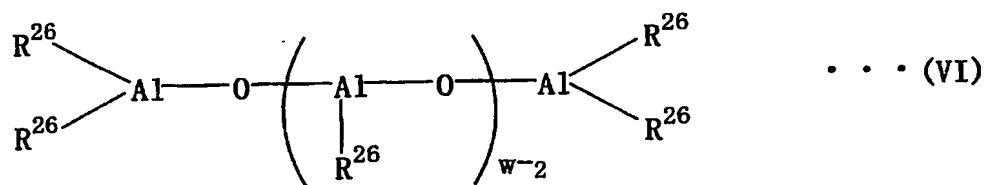
(4-1) 触媒成分は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】

一方、(4-2) 触媒成分のアルミノキサンとしては、一般式 (VI)

【0024】

【化10】



【0025】

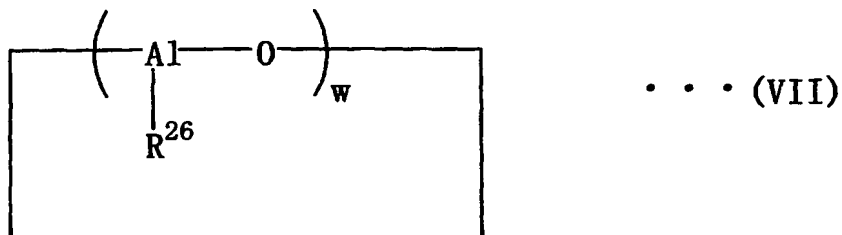
(式中、 R^{26} は、炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。

尚、各 R^{26} は同じでも異なってもよい。）

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (VII)

【0026】

【化11】



【0027】

(式中、 R^{26} 及び w は前記一般式 (VI) におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

【0028】

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。

例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、更に水を反応させる方法等がある。

尚、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

【0029】

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(1) 触媒成分と (2) 触媒成分の合計量と (4) 触媒成分との使用割合は、(4) 触媒成分として (4-1) 触媒成分化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ま

しく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマー当りの触媒コストが高くなり、実用的でない。

又、(4-2) 触媒成分化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:10000の範囲が望ましい。

この範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

又、(4) 触媒成分としては(4-1) 触媒成分、(4-2) 触媒成分を単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

【0030】

又、プロピレン-エチレンブロック共重合体を製造する際の重合用触媒は、上記(1) 触媒成分及び(2) 触媒成分並びに(4) 触媒成分に加えて(5) 触媒成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(5) 触媒成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式 (VIII)



[式中、 R^{27} は炭素数1~10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1~3の整数である]

で示される化合物が用いられる。

前記一般式 (VIII) で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0031】

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法においては、上述した(1

) 触媒成分+ (2) 触媒成分、(4) 触媒成分及び (5) 触媒成分を用いて予備接触を行なうこともできる。

予備接触は、(1) 触媒成分+ (2) 触媒成分に、例えば、(4) 触媒成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である (4) 触媒成分の使用割合の低減等、触媒コストの低減に効果的である。

又、予備接触温度は、通常 $-20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、 $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

【0032】

前記 (1) 触媒成分と (2) 触媒成分の合計量と (5) 触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは $1:1 \sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:5 \sim 1:2000$ 、更に好ましくは $1:10 \sim 1:1000$ の範囲が望ましい。

該 (5) 触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になると共に、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

【0033】

多孔質担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えば、シリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバー等が挙げられる。

これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。

尚、上記多孔質担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等を含有してもよい。

【0034】

一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等で代表される一般式 $\text{MgR}^{28}_x\text{X}^{1}_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩等を挙げること

ができる。

ここで、 R^{28} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^1 はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 x は0～2、 y は0～2で、かつ $x+y=2$ である。

各 R^{28} 及び各 X^1 はそれぞれ同一でもよく、又、異なってもよい。

又、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリ1ーブテン、置換ポリスチレン、ポリアリレート等の重合体やスターチ、カーボン等を挙げることができる。

【0035】

プロピレンーエチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒の担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 等も好ましい。

又、担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～300 μm 、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは20～100 μm である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

又、担体の比表面積は、通常1～1000 m^2/g 、好ましくは50～500 m^2/g 、細孔容積は通常0.1～5 cm^3/g 、好ましくは0.3～3 cm^3/g である。

【0036】

比表面積又は細孔容積の何れかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。

尚、比表面積及び細孔容積は、例えば、BET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる。

更に、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常150～1000℃、好ましくは200～800℃で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

【0037】

該担体に、(1) 触媒成分+ (2) 触媒成分及び (4) 触媒成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば① (1) 触媒成分+ (2) 触媒成分及び (4) 触媒成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理した後、不活性溶媒中で (1) 触媒成分+ (2) 触媒成分及び (4) 触媒成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と (1) 触媒成分+ (2) 触媒成分、及び／又は (4) 触媒成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④ (1) 触媒成分+ (2) 触媒成分又は (4) 触媒成分を担体に担持させた後、(4) 触媒成分又は (1) 触媒成分+ (2) 触媒成分と混合する方法、⑤ (1) 触媒成分+ (2) 触媒成分と (4) 触媒成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥ (1) 触媒成分+ (2) 触媒成分と (4) 触媒成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法等を用いることができる。

【0038】

尚、上記④、⑤及び⑥の方法において、(5) 触媒成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

プロピレンーエチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒の製造においては、前記 (1) 触媒成分+ (2) 触媒成分、(4) 触媒成分、(5) 触媒成分を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。

弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。

具体的には、周波数が1～1000kHzの超音波、好ましくは10～500kHzの超音波が挙げられる。

【0039】

このようにして得られた触媒は、一旦、溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

又、プロピレンーエチレンブロック共重合体の製造においては、(1) 触媒成分+ (2) 触媒成分及び (4) 触媒成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

例えば、(1) 触媒成分+ (2) 触媒成分及び (4) 触媒成分の少なくとも一

方と担体と更に必要により前記(5)触媒成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレン等のオレフィンを常圧～2 MPa加えて、 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で1分～2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0040】

このプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒における(4-1)触媒成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは1:5～1:10000、より好ましくは1:10～1:500とするのが望ましく、(4-2)成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは1:0.5～1:1000、より好ましくは1:1～1:50とするのが望ましい。

(4)触媒成分として二種以上を混合して用いる場合は、各(4)触媒成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。

又、(1)触媒成分+(2)触媒成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは1:5～1:10000、より好ましくは1:10～1:500とするのが望ましい。

【0041】

(4)触媒成分〔(4-1)触媒成分又は(4-2)触媒成分〕と担体との使用割合、又は(1)触媒成分+(2)触媒成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。

このようにして調製された重合用触媒の平均粒径は、通常 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ である。

平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200 \mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。

比表面積が $20 \text{m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000 \text{m}^2/\text{g}$ を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。

又、プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒において、担体100 g中の遷移金属量は、通常0.05～10 g、特に0.1～2 gであることが好ましい。

遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

【0042】

第一工程のプロピレンの重合は、スラリー重合又は塊状重合より選択することができる。

第二工程のプロピレンとエチレンの共重合は、スラリー、塊状、気相重合より選択することができる。

第一工程及び第二工程は、多段重合にすることもできる。

【0043】

プロピレン単独重合における重合条件としては、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧～8MPa、好ましくは0.2～5MPa、重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは、30～100℃の範囲で適宜選ばれる。

重合時間は、通常、5分～20時間、好ましくは、10分～10時間程度である。

共重合部の重合条件としては、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧～8MPa、好ましくは0.2～5MPa、重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは、20～100℃の範囲で適宜選ばれる。

重合時間は、通常、1分～20時間、好ましくは、1分～10時間程度である。

供給するプロピレンとエチレンの比率はモル比で、0.01～9、好ましくは0.05～2.3である。

プロピレン単独重合部及び共重合部における重合体の分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。

又、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。

【0044】

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせても

よい。

尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0045】

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。

予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えば、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、又はこれらの混合物等を挙げることができるが、該重合において用いるエチレン又はプロピレンを用いることが有利である。

【0046】

又、予備重合温度は、通常 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で、特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。又、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ (135°C デカリン中で測定)が 0.2 dl/g 以上、特に 0.5 dl/g 以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が $1\sim 10000\text{ g}$ 、特に $10\sim 1000\text{ g}$ となるように条件を調整することが望ましい。

【0047】

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン (P) - エチレン (E) ブロック共重合体の $[\text{EEE}]$ のトリアド (t r i a d) 連鎖分率 $f_{\text{EEE}}\leq 0.1$ (モル%)であり、好ましくは 0.08 モル%以下であり、更に好ましくは 0.05 モル%以下である。

0.1 モル%を超えると、透明性が悪化することがある。

トリアド (t r i a d) 連鎖分率 f_{EEE} は、 Mg/Ti 系触媒を用いると大き

くなるから、0.1以下にするには、本願発明の触媒系を用いる必要がある。

【0048】

又、本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体は、プロピレンの反応性比を r_1 、エチレンの反応性比を r_2 とした場合、 $R_1 \cdot R_2 \geq 0.5$ 、好ましくは1.0以上であり、更に好ましくは1.1以上である。

0.5未満であると、耐熱性が十分でない場合がある。

尚、 $r_1 \cdot r_2$ は、ホモ重合量とランダム共重合量との割合により制御することができる。

従って、 $R_1 \cdot R_2$ を0.5以上にするには、例えば、ホモ重合量を5質量%以上とすればよい。

【0049】

f_{EEE} 、 $r_1 \cdot r_2$ 及び共重合体中のエチレン含量は、下記のようにして求めることができる。

本発明のプロピレン(P)-エチレン(E)ブロック共重合体において、以下の三連鎖は、A. Zambelliらにより「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案された ^{13}C -NMRのピークの帰属に従い、次式で計算することができる。

$$EPE = I_8$$

$$PPE = I_9 + (I_{10}/2) + I_{11}$$

$$EEE = (EEE/2) + (PEE/4) = (I_{12}/2) + (I_{13}/4)$$

$$PPP = I_{14} + (I_{10}/2)$$

$$PEE = I_{15}$$

$$PEP = I_{16} + (I_{17} + I_{18}) / 4$$

ここで、 $I_8 = 33.3 \text{ ppm}$ の強度、 $I_9 = 31.1 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{10} = 31.2 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{11} = 34.1 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{12} = 30.0 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{13} = 30.4 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{14} = 29.2 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{15} = 27.3 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{16} = 24.7 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{17} = 34.9 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{18} = 34.6 \text{ ppm}$ の強度である。

$T = EPE + PPE + EEE + PPP + PEE + PEP$ とおくと

各トリアド連鎖分率（モル％）は次式で計算できる。

$$f_{EPE} = (EPE / T) \times 100$$

$$f_{PPE} = (PPE / T) \times 100$$

$$f_{EEE} = (EEE / T) \times 100$$

$$f_{PPP} = (PPP / T) \times 100$$

$$f_{PEE} = (PEE / T) \times 100$$

$$f_{PEP} = (PEP / T) \times 100$$

ジアド（dyad）連鎖分率は、上記トリアド連鎖分率から次式で計算することができる。

$$f_{PP} = f_{PPP} + [f_{PPE} / 2]$$

$$f_{PE} = f_{EPE} + f_{PEP} + [(f_{PPE} + f_{PEE}) / 2]$$

$$f_{EE} = f_{EEE} + [f_{PEE} / 2]$$

又、 $r_1 \cdot r_2$ （プロピレンとエチレンの反応性比の積）は、ジアド連鎖分率から次式で計算できる。

$$r_1 \cdot r_2 = (4 f_{EE} \cdot f_{PP}) / (f_{EP} \cdot f_{EP})$$

更に、エチレン含量（モル％）は、次式で計算することができる。

$$\text{エチレン含量（モル％）} = f_{EE} + (f_{PE} / 2)$$

$$\text{従って、エチレン含量（質量％）} = \{ [f_{EE} + (f_{PE} / 2)] \times 100 \} / [15.0 - (f_{EE} / 2) - (f_{PE} / 4)]$$

【0050】

[^{13}C -NMRの測定]

試料220mgを10mm径NMR試料管に採取し、1, 2, 4-トリクロロベンゼン／重ベンゼン（90／10容量％）混合溶媒3mLを添加する。

アルミブロックヒーターを用いて、140℃で均一に溶解後、 ^{13}C NMRスペクトルを測定する。

NMR測定条件は、次の通り。

NMR装置 日本電子製 EX400（400MHz NMR装置）

パルス幅 7: 5 μs （45度パルス）

パルス繰り返し時間 4秒
積算回数 1,000回
測定温度 130℃

【0051】

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は、 1.0 dl/g 以上であり、好ましくは 1.5 dl/g 以上であり、更に好ましくは 1.7 dl/g 以上である。

極限粘度 $[\eta]$ が 1.0 dl/g 未満であると、共重合体パウダーのブロッキング性が十分でない。

極限粘度 $[\eta]$ を、 1.0 dl/g 以上にするには、例えば、重合時に用いる水素の量を少なくすればよい。

【0052】

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体のキシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ は、 1.0 dl/g 以上であり、好ましくは 1.5 dl/g 以上であり、更に好ましくは 2.0 dl/g 以上である。

キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ が 1.0 dl/g 未満であると、共重合体パウダーのブロッキング性が十分でない。

キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ を、 1.0 dl/g 以上にするには、例えば、重合時に用いる水素の量を少なくすればよい。

プロピレン-エチレンブロック共重合体のキシレン可溶部の測定法は、以下の通りである。

試料 $5 \pm 0.05\text{ g}$ を精秤して1000ミリリットルナス型フラスコに入れ、更に、BHT（酸化防止剤） $1 \pm 0.05\text{ g}$ を添加した後、回転子及びパラキシレン 700 ± 10 ミリリットルを投入した。

次いで、ナス型フラスコに冷却器を取り付け、回転子を作動させながら、 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ の油浴でフラスコを 120 ± 30 分間加熱して、試料をパラキシレンに溶解させる。

次に、1000ミリリットルビーカーにフラスコの内容物を注いだ後、ビーカー内の溶液を回転子で攪拌しながら、室温（ 25°C ）になるまで放冷（8時間以

上) 後、析出物を金網でろ取する。

ロ液は、更にろ紙にてろ過した後、ロ液を3000ミリリットルビーカーに収容されたメタノール2000±100ミリリットル中に注ぎ、この液を室温(25℃)にて回転子で攪拌しながら、2時間以上放置する。

次いで、析出物を金網でろ取した後、5時間以上風乾後、真空乾燥器にて100±5℃で、240～270分間乾燥して、25℃キシレン可溶成分を回収する。

【0053】

極限粘度 $[\eta]$ の測定は、以下のようにして行なった。

[極限粘度 $[\eta]$ の測定]

(株) 離合社製VMR-053型自動粘度計を用い、デカリン溶媒中、温度135℃において測定した。

【0054】

本発明の触媒を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体は、昇温分別クロマトグラフ(TREF)における0℃の溶出成分が、15質量%以下、好ましくは10質量%以下であり、更に好ましくは8質量%以下である。

0℃の溶出成分が15質量%を超えると、共重合体パウダーのブロッキング性が十分でない。

昇温分別クロマトグラフの測定は、以下のようにして行なった。

【0055】

[昇温分別クロマトグラフの測定]

140℃のオルトジクロロベンゼンに完全に溶解させた試料溶液を、温度135℃に調節した昇温分別クロマトグラフ(TREF)カラムに導入し、次いで速度5℃/hrにて徐々に0℃まで降温し、試料を充填剤に吸着させた。

0℃にて30分間保持した後、カラムにオルトジクロロベンゼンを流通させ、0℃のまま10分間保持して充填剤に吸着されない成分を溶出させた。

その後、オルトジクロロベンゼンを流通させながら速度40℃/hrにて135℃まで昇温し、順次ポリマー成分を溶出させた。

このとき、溶出ポリマーの濃度を測定することによって溶出曲線を得た。

(測定装置)

TRE Fカラム：GLサイエンス社製、ステンレスカラム

(4.6 mm ϕ \times 150 mm)

フローセル：GLサイエンス社製、K B r セル、光路長 1 mm

送液ポンプ：センシュウ科学社製、SSC-3100

バルブオープン：GLサイエンス社製、MODEL 554

TRE Fオープン：GLサイエンス社製

二系列温調機：理学工業社製、REX-C100

濃度検出器：液体クロマトグラフィー用赤外検出器、

FOXBORO社製 MIRAN 1A C V F

(測定条件)

溶媒：オルトジクロロベンゼン

試料濃度：7.5 g/リットル

注入量：500 μ リットル

流速：2.0 ミリリットル/min

カラム充填剤：クロモソルブP (30/60メッシュ)

【0056】

本発明の触媒を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体の弾性率Eは、330 (MPa) 未満で、且つ内部ヘイズHが55 (%) 未満である。

用いる (低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒/高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒) の割合が高いほど、用いるエチレン量が多いほど、柔軟なプロピレンーエチレンブロック共重合体を得られる。

又、メタロセン触媒を用いるとヘイズは55%未満に制御することができる。

【0057】

本発明の触媒を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体 (パウダー) は、過酸化物等の分解剤を使用して適当な分子量に調整し、所望の用途 (射出やフィルム) に用いることが好ましい。

【0058】

本発明の触媒を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体には、

所望に応じて各種添加剤が添加されていてもよい。

所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。

これらの添加剤は、1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

例えば、酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤及びビオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

【0059】

リン系酸化防止剤の具体例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、アデカスタブ1178(旭電化(株)製)、スミライザーTNP(住友化学(株)製)、JP-135(城北化学(株)製)、アデカスタブ2112(旭電化(株)製)、JP-2000(城北化学(株)製)、Weston 618(GE社製)、アデカスタブPEP-24G(旭電化(株)製)、アデカスタブPEP-36(旭電化(株)製)、アデカスタブHP-10(旭電化(株)製)、Sandstab P-EPQ(サンド(株)製)、フォスファイト168(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)等が挙げられる。

【0060】

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレ

ングリコールビス〔3-〔3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル〕プロピオネート〕、3, 9-ビス〔2-〔3-〔3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル〕プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、スミライザーBHT（住友化学（株）製）、ヨシノックスBHT（吉富製薬（株）製）、アンテージBHT（川口化学（株）製）、イルガノックス1076（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、イルガノックス1010（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、アデカスタブAO-60（旭電化（株）製）、スミライザーBP-101（住友化学（株）製）、トミノックスTT（吉富製薬（株）製）、TTHP（東レ（株）製）、イルガノックス3114（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、アデカスタブAO-20（旭電化（株）製）、アデカスタブAO-40（旭電化（株）製）、スミライザーBBM-S（住友化学（株）製）、ヨシノックスBB（吉富製薬（株）製）、アンテージW-300（川口化学（株）製）、イルガノックス245（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、アデカスタブAO-70（旭電化（株）製）、トミノックス917（吉富製薬（株）製）、アデカスタブAO-80（旭電化（株）製）、スミライザーGA-80（住友化学（株）製）等が挙げられる。

【0061】

イオウ系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、スミライザーTPL（住友化学（株）製）、ヨシノックスDLTP（吉富製薬（株）製）、アンチオックスL（日本油脂（株）製）、スミライザーTPM（住友化学（株）製）、ヨシノックスDMTP（吉富製薬（株）製）、アンチオックスM（日本油脂（株）製）、スミライザーTPS（住友化学（株）製）、ヨシノックスDSTP（吉富製薬（株）製）、アンチオックスS（日本油脂（株）製）、アデカスタブAO-412S（旭電化（株）製）、SEENOX 412S（シプロ化成（株）製）、スミライザーTDP（住友化学（株）製）等が挙げられる。

【0062】

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体をフィルム、シート用途に供する場合の酸化防止剤としては、イルガノックス1010：物質名：ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、イルガフォス168：物質名：トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、イルガノックス1076：物質名：オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イルガノックス1330：物質名：1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、イルガノックス3114：物質名：トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、P-E P Q：物質名：テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスファイト、が特に好ましい。

【0063】

本発明において酸化防止剤を用いる場合は、プロピレン-エチレンブロック共重合体100質量部に対し酸化防止剤を0.001～1質量部程度添加すればよい。これにより、黄変等を防ぐことができ好ましい。

上記の酸化防止剤の具体的な使用例を挙げれば、

例1

| | |
|-------------|----------|
| イルガノックス1010 | 1000 ppm |
| P E P - Q | 1000 ppm |

例2

| | |
|-------------|----------|
| イルガノックス1076 | 1200 ppm |
| P E P - Q | 600 ppm |
| イルガフォス168 | 800 ppm |

例3

| | |
|-------------|--------------|
| イルガノックス1010 | 400～1000 ppm |
| イルガフォス168 | 750～1500 ppm |

等が挙げられる。

【0064】

フィルム、シート用途の中和剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ハイドロタルサイト（DHT-4A）：組成式： $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 等が特に好ましい。

フィルム、シート用途のアンチブロッキング剤としては、富士シリシア（株）製の「サイリシア」：合成シリカ系や、水澤化学工業（株）製の「ミズカシル」：合成シリカ系等が特に好ましい。

【0065】

フィルム、シート用途のスリップ剤としては、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリルエルカアミド、オレイルパルミトアミドが特に好ましい。

本発明において造核剤を用いる場合、造核剤の添加量は、通常、プロピレンーエチレンブロック共重合体に対して10ppm以上であり、好ましくは10～10000ppmの範囲であり、より好ましくは10～5000ppmの範囲であり、更に好ましくは10～2500ppmである。

10ppm未満では、低温ヒートシール性の改善がみられず、一方、10000ppmを超える量を添加しても好ましい効果が増大しないだけでなく、外観不良の原因となる。

【0066】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

本発明の触媒を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体のエチレン含量、 f_{EEE} 、 $r_1 \cdot r_2$ 、極限粘度 $[\eta]$ 、キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ 等の樹脂特性は、明細書本文中に記載した方法により測定した。

【0067】

プロピレンーエチレンブロック共重合体の引張弾性率は、プロピレンーエチレンブロック共重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7113に

準拠し、測定した。

試験片（2号ダンベル）厚み：1 mm

クロスヘッド速度：5 0 mm / m i n .

ロードセル：1 0 0 k g

【 0 0 6 8 】

プロピレンーエチレンブロック共重合体の内部ヘイズは、プロピレン系ブロック重合体をプレス成形して厚さ1 mmの試験片を作製し、表面の散乱を除去するために、試験片表面にシリコンオイル（信越シリコン社製，KF 5 6）を塗布した後、J I S K 7 1 0 5に準拠し、測定を行った。

【 0 0 6 9 】

プロピレンーエチレンブロック共重合体の透明性は、上記と同様の試験片について目視にて測定した。

透明性の評価基準は透明性が良好であるものを○、劣るものを×とした。

プロピレンーエチレンブロック共重合体のモルホロジーは、一辺が5 c m以上の塊が発生した場合を×、一辺が5 c m未満の塊であった場合を○とした。

【 0 0 7 0 】

実施例 1

- (1) (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルーインデニル) ジルコニウムジクロリドの合成
- ① (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (インデン) の合成

窒素気流下、1 L三つ口フラスコに、THF 1 0 0 m LとMg 5 . 0 g (2 0 6 m m o l)を加えた。

次に、1, 2 -ジブromoエタン 0 . 1 m Lを加え、攪拌し、Mgを活性化した。

3 0 分間攪拌後、溶媒を抜き出し、新たにTHF 1 0 0 m Lを添加した。

更に、2 -ブromoインデン 1 0 . 0 g (5 1 . 3 m m o l)のTHF溶液 2 5 0 m Lを2時間かけて滴下した。

滴下終了後、室温で2時間攪拌した後、- 7 8 ℃に冷却し、ジクロロジメチル

シラン 6.2 mL (51.3 mmol) の THF 100 mL 溶液を 1 時間で滴下した。

15 時間攪拌後、溶媒を留去し、残渣をヘキサン 300 mL で抽出し、溶媒を留去することにより、2-クロロメチルシリルインデン 9.6 g (46.2 mmol) を得た。(収率 90%)

次に、窒素気流下、1 L 三つ口フラスコに、THF 400 mL と 2-クロロメチルシリルインデン 9.6 g を加え -78 °C に冷却し、LiN (トリメチルシリル) 2 の THF 溶液 (1.0 M) を 46.2 mL (46.2 mmol) 滴下した。

室温で 15 時間攪拌後、溶媒を留去し、ヘキサン 300 mL で抽出し、溶媒を留去することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (インデン) 2.5 g (7.2 mmol) を得た。(収率 31%)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) の測定値

δ: -0.69, 0.73 (12 H, ジメチルシリレン), 3.66 (4 H, -CH₂-), 7.17 (8 H, Ar-H)

② (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に、前記 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (インデン) 2.5 g (7.2 mmol) とエーテル 100 mL を添加した。

-78 °C に冷却し、n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) 9.0 mL (14.8 mmol) を添加した後、室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することにより、リチウム塩を定量的に得た。

シュレンク瓶に、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (インデン) のリチウム塩 (6.97 mmol) を THF 50 mL に溶解し、-78 °C に冷却した。

次に、ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 mL (14.2 mmol) をゆっ

くりと滴下し、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、エーテル50 mLを添加して、飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

分液後、有機相を乾燥し、溶媒を除去し、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.9 mmol)を得た。(収率84%)

窒素気流下において、シュレンク瓶に、前記の(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)を3.04 g (5.9 mmol)とエーテル50 mLを添加した。

-78℃に冷却し、n-BuLi (ヘキサン溶液1.54 M) 7.6 mL (1.8 mmol)を添加した後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン40 mLで洗浄することにより、リチウム塩のエーテル付加体3.06 g (5.1 mmol)を得た。(収率86%)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, THF-d₈) の測定値

δ : 0.04 (s, 18 H, トリメチルシリル), 0.48 (s, 12 H, ジメチルシリレン), 1.10 (t, 6 H, メチル), 2.59 (s, 4 H, メチレン), 3.38 (q, 4 H, メチレン), 6.2~7.7 (m, 8 H, Ar-H)

窒素気流下で、前記のリチウム塩のエーテル付加体をトルエン50 mLに溶解した。

-78℃に冷却し、予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム1.2 g (5.1 mmol)のトルエン懸濁液20 mLを滴下した。

滴下後、室温で6時間攪拌し、反応溶液の溶媒を留去した。

得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化したところ、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド0.9 g (1.33 mmol)を得た。(収率26%)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl₃) の測定値

δ : 0.0 (s, 18 H, トリメチルシリル), 1.02, 1.12 (s, 12

H, ジメチルシリレン), 2.51 (dd, 4H, メチレン), 7.1-7.6 (m, 8H, Ar-H)

【0071】

(2) 共重合

1 Lのオートクレープに、液体プロピレン500 mLを投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2M、1.0 mmol、0.5 mL) を触媒投入管よりヘプタン5 mLと共に投入した。

一方、50 mLのシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン5 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2M、0.5 mmol、0.25 mL)、ウイトコ (Witco) 社製シリカ担持メチルアルミノキサン (MAO) のヘプタンスラリー (Al担持量: 22.8 質量%、0.3 mmol、0.78 mL、0.38 mmol/mL)、ジメチルシリレンビス (2-メチルベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド (0.2 μ mol、0.01 mL) 及び (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド (0.4 μ mol、0.02 mL) を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリーを触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下 (400 rpm)、35℃で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン10 mLを、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて40℃まで昇温し、そのまま10分間プロピレンの重合を行った。

次に、エチレン分圧が0.25 MPaとなるようにエチレンを投入した。

重合温度が40℃になるように重合温度を維持した。

15分後、メタノール3 mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

【0072】

実施例 2

1 L のオートクレーブに、液体プロピレン 500 mL を投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 M、1.0 mmol、0.5 mL) を触媒投入管よりヘプタン 5 mL と共に投入した。次に、水素を 0.01 MPa 投入した。

一方、50 mL のシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン 5 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 M、0.5 mmol、0.25 mL)、ウィトコ (Witco) 社製シリカ担持メチルアルミノキサン (MAO) のヘプタンスラリー (Al 担持量: 22.8 質量%、0.5 mmol、1.25 mL、0.38 mmol/mL)、ジメチルシリレンビス (2-メチルベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド (0.2 μ mol、0.01 mL) 及び (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド (0.8 μ mol、0.08 mL) を投入し、室温で 3 分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー 2.8 mL を触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下 (400 rpm)、45 °C で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン 10 mL を、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5 分間かけて 55 °C まで昇温し、そのまま 20 分間プロピレンの重合を行った。

そして、5 分間かけて 55 °C まで昇温した。

次に、エチレン分圧が 0.25 MPa となるようにエチレンを投入した。

重合温度が 55 °C になるように重合温度を維持した。

15 分後、メタノール 3 mL を投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表 1 に示す。

【0073】

実施例 3

1 Lのオートクレーブに、液体プロピレン500 mLを投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2 M、1.0 mmol、0.5 mL)を触媒投入管よりヘプタン5 mLと共に投入した。次に、水素を0.03 MPa投入した。

一方、50 mLのシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン5 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2 M、0.5 mmol、0.25 mL)、ウィトコ(Witco)社製シリカ担持メチルアルミノキサン(MAO)のヘプタンスラリー(A1担持量: 22.8質量%、0.9 mmol、2.4 mL、0.38 mmol/mL)、ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド(0.2 μ mol、0.01 mL)及び(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド(1.6 μ mol、0.16 mL)を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー2.5 mLを触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下(400 rpm)、35℃で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン10 mLを、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて40℃まで昇温し、そのまま22分間プロピレンの重合を行った。

そして、5分間かけて55℃まで昇温した。

次に、エチレン分圧が0.2 MPaとなるようにエチレンを投入した。

重合温度が55℃になるように重合温度を維持した。

10分後、メタノール3 mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

【0074】

実施例4

(1) (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス

(3-n-ブチルインデン) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) 0.83 g (2.4 mmol) とエーテル 50 mL を投入した。

-78℃に冷却し、n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) を 3.1 mL (5.0 mmol) 投入した後、室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することにより、リチウム塩のエーテル付加体 1.1 g (2.3 mmol) を得た。

このリチウム塩のエーテル付加体を、THF 50 mL に溶解し、-78℃に冷却した。

臭化 n-ブチル 0.57 mL (5.3 mmol) をゆっくりと滴下し、室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去し、ヘキサン 50 mL で抽出後、溶媒を除去し、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデン) 0.81 g (1.77 mmol) を得た。(収率 74%)

次に、窒素気流下において、シュレンク瓶に前記の (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデン) 0.81 g (1.77 mmol) とエーテル 100 mL を投入した。

-78℃に冷却し、n-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 M) を 2.7 mL (4.15 mmol) 投入した後、室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することにより、リチウム塩のエーテル付加体 0.28 g (1.43 mmol) を得た。

窒素気流下で前記のリチウム塩のエーテル付加体を、トルエン 50 mL に溶解した。

-78℃に冷却し、予め、-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム 0.33 g (1.42 mmol) のトルエン懸濁液 50 mL を滴下した。

滴下後、室温で 6 時間攪拌した。

次に、ろ過後、溶媒を留去し、ジクロロメタンより再結晶することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n

ーブチルインデニル) ジルコニウムジクロライド 0.2 g (0.32 mmol) を得た。(収率 22%)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) の測定値

δ : 0.88, 0.99 (12 H, ジメチルシリレン), 0.7-1.0, 1.1-1.5 (18 H, $n\text{-Bu}$), 7.0-7.6 (8 H, ベンゼン環プロトン)

(2) 重合

1 L のオートクレープに、液体プロピレン 500 mL を投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 M、1.0 mmol、0.5 mL) を触媒投入管よりヘプタン 5 mL と共に投入した。次に、水素を 0.03 MPa 投入した。

一方、50 mL のシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン 5 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 M、0.5 mmol、0.25 mL)、ウイトコ (Witco) 社製シリカ担持メチルアルミノキサン (MAO) のヘプタンスラリー (Al 担持量: 22.8 質量%、1.6 mmol、4.2 mL、0.38 mmol/mL)、ジメチルシリレンビス (2-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライド (0.2 μmol 、0.01 mL) 及び (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3- n -ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライド (3.0 μmol 、0.30 mL) を投入し、室温で 3 分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー 4.9 mL を触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下 (400 rpm)、35°C で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン 10 mL を、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5 分間かけて 40°C まで昇温し、そのまま 20 分間プロピレンの重合を行った。

そして、5 分間かけて 55°C まで昇温した。

次に、エチレン分圧が 0.1 MPa となるようにエチレンを投入した。

重合温度が 55°C になるように重合温度を維持した。

40分後、メタノール3 mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

尚、ジメチルシリレンビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドは、特開平6-100579号公報に従って合成した。

【0075】

比較例1

(予備重合)

攪拌機を備えた内容積1 Lのガラス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、ヘプタン400 mLを投入した。

反応器内の温度を20℃に保ち、トリエチルアルミニウム28 mmol、ジシクロペンチルジメトキシシラン2.8 mmol及び三塩化チタン触媒(丸紅ソルベイ化学社製「XP-40」)5 gを投入した後、プロピレンを触媒1 g当たり3 gとなるように、連続的に1時間反応器に導入した。

尚、この間、温度は20℃に保持した。

プロピレンの供給を停止した後、反応器内を窒素ガスで十分に置換し、得られたチタン含有ポリプロピレンを精製ヘプタンで4回洗浄した。

分析の結果、触媒1 g当たり2.9 gのプロピレンが重合していた。

(本重合)

攪拌機を備えた内容積300 Lのステンレス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、液体プロピレンを200リットル、水素1 mol%、トリエチルアルミニウムを120 mmol、ジシクロペンチルジメトキシシラン29.5 mmolを加え、反応器内温度を70℃に昇温した後、予備重合で得られたチタン含有ポリプロピレンを触媒として2.6 g、窒素ガス雰囲気下に加えた。

次に、55℃で20分間プロピレンの重合を行った。

その後、エチレンを供給し、エチレンガス濃度が13 mol%とした。

エチレンガス濃度を13 mol%となるように連続的に供給を続け、55℃で

120分間プロピレンとエチレンの共重合を行った。

重合体スラリーを液体サイクロンに通し、液体プロピレンを重合槽へ戻し、共重合体粒子をフラッシュタンクへ送り液体プロピレンを蒸発させ、共重合体粒子を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

【0076】

比較例2

1Lのオートクレーブに、液体プロピレン500mLを投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2M、1.0mmol、0.5mL)を触媒投入管よりヘプタン5mLと共に投入した。

一方、50mLのシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン5mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2M、0.5mmol、0.25mL)、ウイトコ(Witco)社製シリカ担持メチルアルミノキサン(MAO)のヘプタンスラリー(A1担持量:22.8質量%、0.1mmol、0.26mL、0.38mmol/mL)、ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド(0.2 μ mol、0.01mL)を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー5.0mLを触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下(400rpm)、35℃で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン10mLを、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて40℃まで昇温し、そのまま10分間プロピレンの重合を行った。

次に、エチレン分圧が0.35MPaとなるようにエチレンを投入した。

重合温度が40℃になるように重合温度を維持した。

15分後、メタノール3mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

【0077】

比較例 3

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを用いた他は、比較例 2 と同様に反応及び操作を行なった。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表 1 に示す。

【0078】

【表 1】

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| エチレン含量 (質量%) | 5.5 | 4.8 | 4.1 | 2.5 | 20.5 | — | — |
| [η] (dL/g) | 1.7 | 3.4 | 3.6 | 3.8 | 7.2 | 1.35 | 4.2 |
| キシレン可溶部 [η] (dL/g) | 2.5 | 3.8 | 4.2 | 3.9 | 6.8 | 0.9 | 4.2 |
| モルホロジー | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| f_{EEE} (モル%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.12 | 0 | 0 |
| $r_1 \cdot r_2$ | 1.17 | 1.37 | 1.38 | 1.31 | 4.01 | 1.2 | 1.31 |
| 引張弾性率 (MPa) | 270 | 103 | 71 | 81 | 71 | 144 | 32 |
| 内部ヘイズ° (%) | 32 | 51 | 41 | 35 | 81 | 25 | 15 |
| 透明性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ |

【0079】

【発明の効果】

本発明の低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒を組み合わせた担持触媒により、パウダー粒子が固

着せず、透明性が高いプロピレンーエチレンブロック共重合体が製造できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性が高く、低弾性率のプロピレンーエチレンブロック共重合体をモルホロジー良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 (1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(2) 低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(3) 多孔質担体、(4) アルミノキサン又は前記メタロセン触媒と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び必要に応じて(5) 有機アルミニウム化合物よりなる触媒系を用いるプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法である。

【選択図】 なし

特願 2002-330762

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

2000年 6月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社